第28卷 第3期 腐蚀科学与防护技术 Vol.28 No.3
2016年5月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY May 2016

Inconel 740H合金在模拟煤灰/烟气中的抗腐蚀性研究

侯世香 吴正发 袁晓娜 刘东雨

华北电力大学能源动力与机械工程学院 北京 102206

摘要：针对用于超超临界锅炉过热器管的镍基高温合金Inconel 740H，在750 ℃及合成烟气的条件下，研究了涂刷合成煤灰试样和无涂刷试样累计3000 h的腐蚀情况。利用XRD、EDS和SEM对试样的表面和截面进行了分析。结果表明，涂刷合成煤灰试样的腐蚀分为两个阶段，开始在表面生成Cr_2O_3保护膜，随时间的延长氧化膜被硫酸盐溶解，腐蚀程度较重。无涂刷试样的腐蚀为一个阶段，即氧化和硫化腐蚀。

关键词：镍基高温合金 Inconel 740H 煤灰/烟气腐蚀 高温腐蚀

中图分类号：TG174.3 **文献标识码：**A **文章编号：**1002-6495(2016)03-0247-06

Corrosion Resistance of Inconel 740H in Simulated Coal-ash/Flue-gas Environments

HOU Shixiang, WU Zhengfa, YUAN Xiaona, LIU Dongyu

School of Energy, Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

Abstract: The corrosion behavior of Ni-based superalloy Inconel 740, as superheater tubing, was studied in environments of synthetic coal-ash/flue-gas and synthetic flue-gas at 750 ℃ for 3000 h comparatively. The corrosion product, the surface morphology and the cross-sectional morphology of the corroded alloy were characterized by means of SEM, EDX and XRD, respectively. The results indicate that the corrosion process of the alloy exposed to the synthetic coal-ash/flue-gas can be divided into two stages. During the initial stage, the Cr_2O_3 film formed and then the degradation of corrosion resistance of the alloy can be attributed to the dissolution of protective Cr_2O_3 film in sulphate. The corrosion mechanism of the alloy in the synthetic flue-gas without coal-ash is oxidation and sulfidation during the exposure.

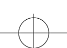
Key words: Ni-based superalloy, Inconel 740H, coal-ash/flue-gas, high temperature corrosion

1 前言

蒸汽参数为600 ℃/30 MPa的超超临界机组，其发电效率约为45%，如将蒸汽参数提高到700 ℃/35 MPa，发电效率可超过50%，这对材料的性能要求也就更高[1,2]。锅炉过热器管的烟气侧温度至少要比水侧高50 ℃，故其所用材料至少应该在750 ℃具有较好的组织稳定性和耐蚀性、10^5 h的持久强度不低于100 MPa以及烟气侧运行2×10^5 h后金属的损失小于2 mm[3]。

目前用于过热器管的耐热钢，均不能满足700 ℃/35 MPa超超临界锅炉管的要求。由美国特殊金属公司开发的镍基高温合金Inconel 740H，是700 ℃/35 MPa超超临界锅炉过热器管的候选材料之一，其在使用温度内有较高的持久强度和组织稳定性，基本能满足使用要求[4-9]。过热器管迎火面的

定稿日期：2015-07-31
基金项目：中国华能集团公司科学技术项目 (HNKJ12-H02) 资助
作者简介：侯世香，女，1964年生，副教授
通讯作者：侯世香，E-mail：hsx0906@163.com，研究方向为金属材料耐蚀性能
DOI：10.11903/1002.6495.2015.224



高温腐蚀与其工作环境的温度、气体成分、煤灰组成等因素有关。管道不同部位的工作环境不同，其腐蚀程度也不同。目前对该合金的抗腐蚀行为研究的较少，文献[10-12]研究了Inconel 740H向火侧的煤灰/烟气腐蚀情况，文献[13-15]等研究几种新型镍基高温合金水侧的氧化腐蚀或向火侧的抗煤灰/烟气腐蚀性能。

本文针对用于700 ℃超超临界锅炉过热器管的候选材料Inconel 740H，在750 ℃进行了3000 h的模拟腐蚀研究，实验环境为合成烟气/无涂刷煤灰、合成烟气/涂刷合成煤灰，以对比过热器管的结渣处和裸露处的腐蚀程度。

2 实验方法

实验所用的镍基高温合金Inconel 740H是外径52 mm、内径36 mm、厚度4 mm的圆环，将其切成1/8圆弧状薄片试样。试样中心打ϕ2 mm的圆孔，以便于悬挂试样。合金的主要化学成分为 (质量分数，%)：C 0.04，Cr 24.6，Co 20，Nb 1.5，Ti 1.4，Al 1.3，Fe 0.2，Mn 0.3，Mo 0.007，其余为Ni。

实验所用合成煤灰为30%Al_2O_3+30%Fe_2O_3+30%SiO_2+5%Na_2SO_4+5%K_2SO_4 (质量分数)。试样经400，600，800和1000 #水磨砂纸依次打磨后，涂刷不小于10 mg/cm^{2}的合成煤灰 (1#试样)，然后置于试样架上。每间隔500 h取出试样，清理后称重，然后重新涂刷煤灰继续进行实验。同时放入一组无涂刷试样 (2#试样) 进行对比实验。合成气体为0.25%SO_2+3.6%O_2+14.9%CO_2+81.25%N_2 (体积分数)，利用铂丝作为SO_2生成SO_3的催化剂，通入的合成气体流量为20 mL/min。将试样架放入管式电阻炉中，在750 ℃进行累计3000 h的腐蚀实验。

利用配置牛津INCA能谱仪 (EDS) 的JEOL-6490LV型扫描电子显微镜 (SEM)，分析合金表面和截面的组织形貌、元素分布及腐蚀层厚度，利用SmartLab型X射线衍射仪 (XRD) 分析试样表面的腐蚀产物。在SEM下统计厚度损失 (包括内硫化层和外腐蚀层的厚度)。

3 实验结果

3.1 腐蚀的动力学曲线和表面XRD谱

图1为腐蚀实验中由3组平行数据得到的动力学曲线。可见在500 h内两个试样均呈现增重，但涂刷煤灰试样 (1#) 比无涂刷灰试样 (2#) 的增重明显。2#试样在500~3000 h内重量有所增加，但变化不大。1#试样在500~1500 h内增重不太大，在1500~2500 h内出现了加速增重的现象，然后明显的失重。

图2为两种试样在腐蚀500 h后的XRD谱。结合截面的EDS分析，可知2#试样的表面主要是基体相和少量的Cr_2O_3；1#试样除了基体相外，腐蚀产物以Fe_2O_3为主。试样的表面应该还有Cr，Ni，Co和Si的氧化物，以及硫酸盐及复合尖晶石相等[11]，可能是量较少故没有明显的衍射峰。

3.2 腐蚀试样的表面形貌

图3为2#试样在合成烟气中腐蚀500，1000，2000和3000 h后的表面形貌。可见，腐蚀500 h后表面生成了一薄层氧化膜，据XRD和EDS分析为Cr_2O_3。随着时间的延长，表面腐蚀产物颗粒增大、增多并且粗化，氧化膜有所增厚，但磨痕一直还能分辨出，说明受腐蚀程度较浅，腐蚀产物层较薄。用EDS分析表面的成分，腐蚀不同时间试样表面元素的组成区别不大，主要元素为O，Cr和Ni，与XRD的分析结果一致，此外还有少量的Ti，Co和Al等元素的偏聚区。

图4为1#试样在合成烟气中腐蚀500，1000，2000和3000 h后的表面形貌。500 h后，表面大部分已经被腐蚀产物所覆盖，结合EDS和XRD可知，底

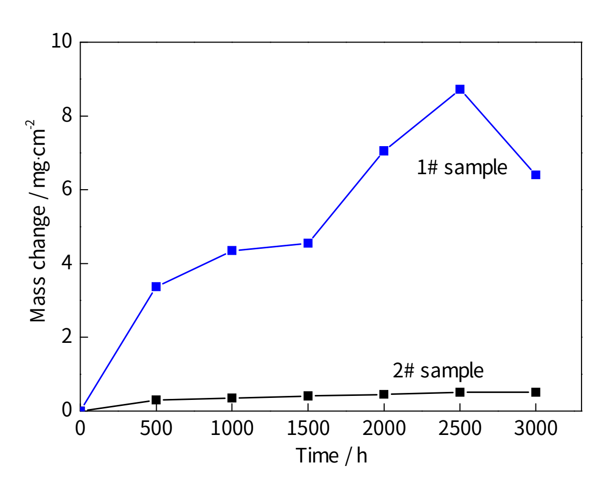


图1 试样在750 ℃腐蚀3000 h的动力学曲线

Fig.1 dynamics curves of corrosion at 750 ℃

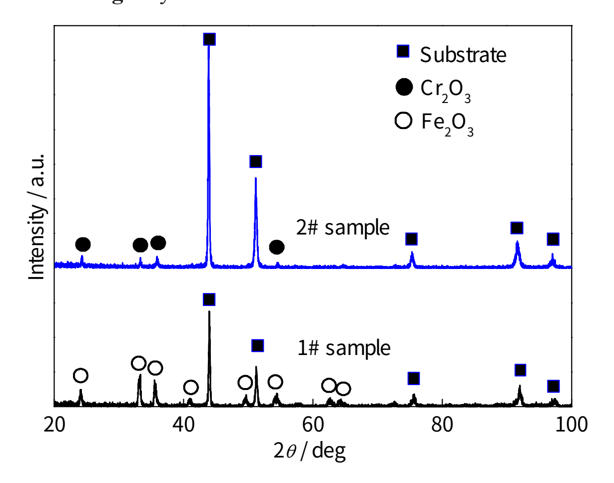
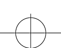


图2 试样表面腐蚀500 h的XRD谱

Fig.2 XRD patterns of the surface for 500 h



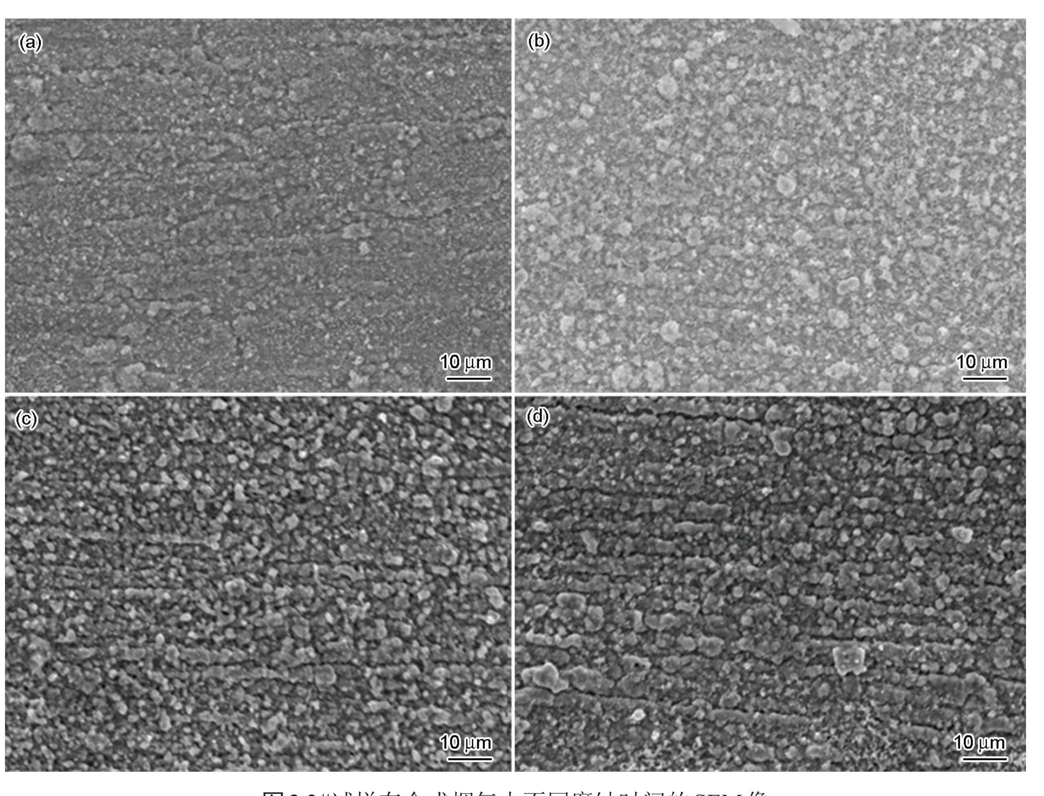


图3 2#试样在合成烟气中不同腐蚀时间的SEM像

Fig.3 SEM images of surface of 2# sample at 500 h (a), 1000 h (b), 2000 h (c) and 3000 h (d)

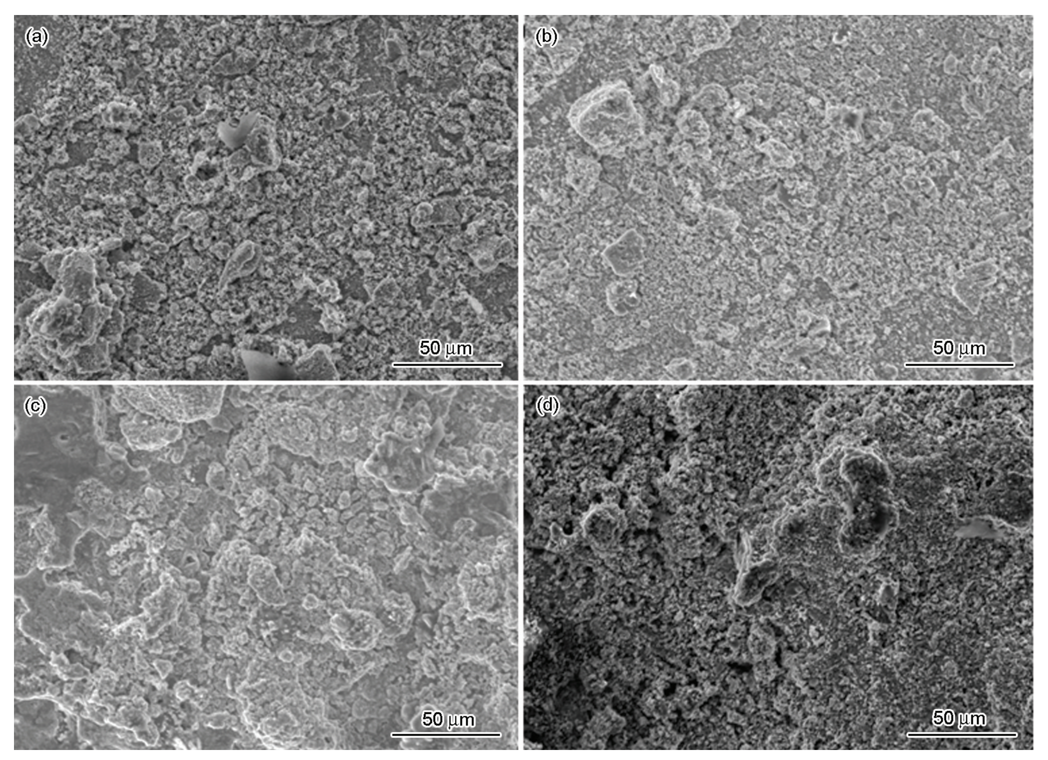


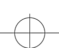
图4 1#试样在合成烟气中不同腐蚀时间的SEM像

Fig.4 SEM images of surface of 1# sample at 500 h (a), 1000 h (b), 2000 h (c) and 3000 h (d)

面的应该为Cr_2O_3，表面的氧化物主要是Fe_2O_3，并有少量的Al，Cr和Si的氧化物和复合硫酸盐。试样在经过1000~3000 h的腐蚀后，元素的组成基本相同，主要元素为O和Fe，与XRD的分析结果一致，此外还有少量的Si，Cr和Al等元素。

3.3 腐蚀试样的横截面

图5为2#试样在合成烟气中腐蚀500~3000 h后横截面的SEM像。可见在500 h生成了一薄层不连续的氧化物，几乎不易分辨，厚度大约0~1 mm，XRD和EDS分析为Cr_2O_3。1000 h后，试样表面的



氧化膜基本连续，厚度为2~3 mm，靠近氧化膜的表面一定深度发生了明显的不均匀点状硫化腐蚀坑，内硫化层的厚度已经达到10 mm。经点扫描可知腐蚀坑中除基体元素Ni、Cr、Co之外，还有Al、S、O或者Ti的富集。由于取样部位的不同，2000 h的试样氧化膜不均匀不连续，且点蚀也少，说明硫化腐蚀不均匀。3000 h的试样腐蚀程度有所加重，点腐蚀坑增大，氧化膜增厚不明显但有脱落的倾向，可能是内氧化物 (主要是Al或Ti的氧化物) 在靠近表面的区域形成的缘故。合金腐蚀500~3000 h的氧化层厚度基本在1~3 mm范围内，腐蚀1000~3000 h的内硫化层厚度基本在5~10 mm范围内。

图6为1#试样在合成烟气中腐蚀不同腐蚀时间横截面的SEM像。腐蚀层从里到外依次为内硫化层、外氧化层和疏松层。硫化层为不连贯的片状和点状，各个时间段均有硫化层的存在，厚度在5~13 mm之间。相比无灰的试样，腐蚀相同时间后表面生成的腐蚀层明显增厚。在500和1000 h的腐蚀层均为色泽一致的Cr_2O_3保护层，厚度分别为3~4和10 mm左右，且与基体结合紧密。1000 h后腐蚀层的厚度虽增加明显但比较致密，没有出现明显的分层现象。2000和3000 h后，腐蚀层有明显的分层现象，Cr_2O_3保护层的厚度降低，与基体之间结合的紧密度降低，疏松层的厚度增加，说明随着时间的增加腐蚀程度严重。合金腐蚀500，1000，2000和3000 h后内硫化层的厚度分别为5~8，7~10，8~10和10~13 mm，氧化层的厚度分别为3~4，8~10，5~7和3~5 mm，疏松层的厚度分别为0，0，3~5和10~12 mm。对比图5和6可知，涂刷合成煤灰 (1#试样) 的试样比无涂刷试样 (2#试样) 的腐蚀得严重。

文献[10]中的改进型Inconel 740镍基高温合金在模拟煤灰/烟气中腐蚀3000 h后的氧化层厚度约为13 mm、2000 h后的内硫化层厚度约为15 mm; 文献[14]中的新型Ni-Cr-Co基高温合金在模拟燃煤环境中腐蚀500和1984 h的氧化层厚度分别为6.35和8.89 mm，硫化层厚度分别为3~5和6~8 mm; 文献[13]新型镍基高温合金在模拟燃煤锅炉环境中腐蚀500，1000和2000 h的氧化层厚度分别为3~4，4~5和8~10 mm，硫化层厚度分别为1~2，8~10和12~15 mm。可见，Inconel 740H比其它镍基高温合金有更高的抗腐蚀性能。

结合EDS分析，1#试样腐蚀3000 h后主要元素在腐蚀产物层中的分布情况为：硫化层中的蚀坑有S和Al的富集，也是Cr的贫化区，蚀坑越小含S量越高，最高的地方含S量高达14%，蚀坑越大含Al和O的量越高，应该是以Al_2O_3为主，内析出物应该是Cr的硫化物[11]，硫来自模拟粉煤灰和烟气中的硫酸盐和硫化物，试样的腐蚀由点状S腐蚀开始，逐渐形成致密覆盖层和后来的疏松层；致密层的主要元素是Cr和O，应该是Cr_2O_3保护层，此外还有少量的Al、Si和Ti；疏松层富含Fe、O和Si，应该是Fe_2O_3和SiO_2，此外还有少量的Al、Ni和Co，Ni和Co是高温下从基体扩散出来的。在氧化膜和基体的界面处，有少量的Ti、Al和O的偏聚。Al在最外层至与基体的接触面均有分布，在疏松层中有少量点区富集，基体接

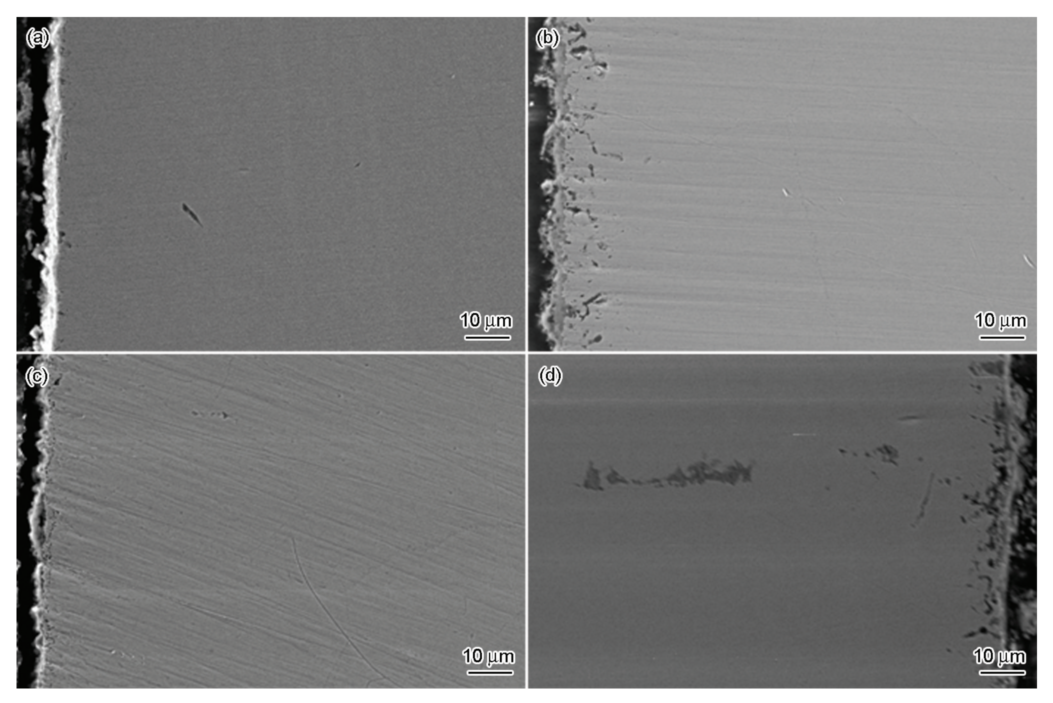


图5 2#无灰试样不同腐蚀时间的截面形貌

Fig.5 Micrographs of cross section of 2# sample after corrosion for 500 h (a), 1000 h (b), 2000 h (c) and 3000 h (d)

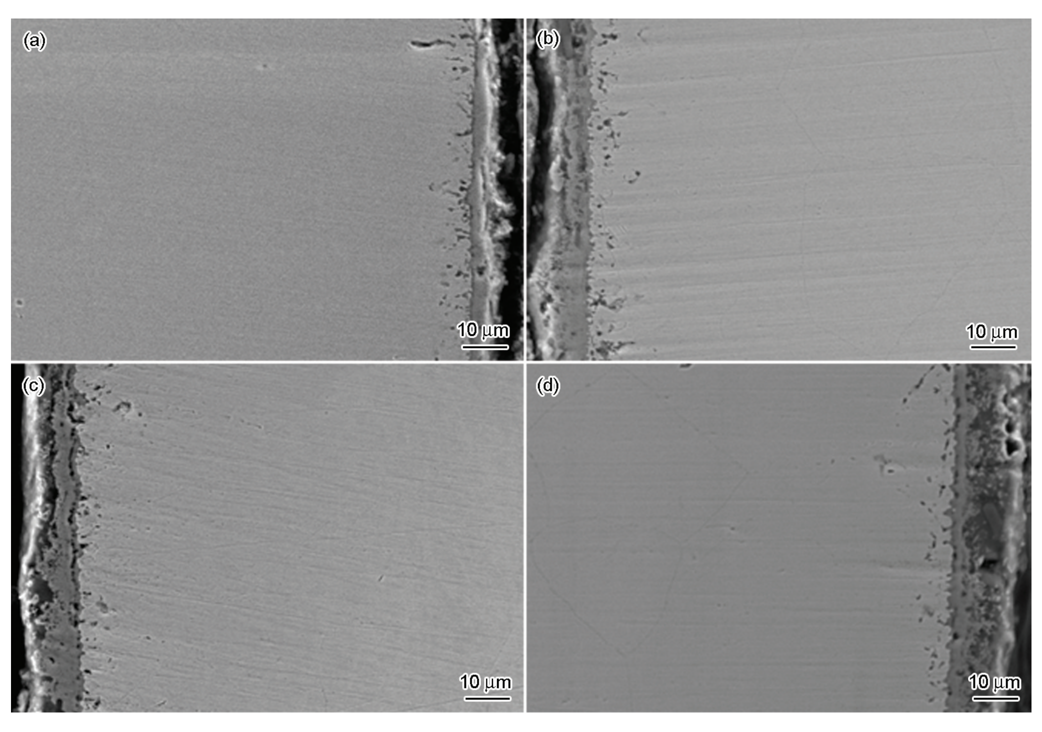


图6 1#试样腐蚀不同腐蚀时间的截面形貌

Fig.6 Micrographs of cross section of 1# sample after corrosion for 500 h (a), 1000 h (b), 2000 h (c) and 3000 h (d)

触面上分布较多。

4 分析和讨论

基体中的主要元素是Ni、Cr和Co，另有少量的Al和Ti等，在高温条件下都可以被氧化。从热力学上分析，生成这些氧化物的自由能从低到高依次是Al、Cr、Ti、Ni和Co。合金表面氧化膜的形成是热力学和动力学共同决定的[7]，在氧化初始阶段，由于合金中Cr的含量高且形成自由能低，故在合金表面快速形成Cr的氧化物，试样表现为增重。根据试样表面的XRD和横截面的EDS分析，随着腐蚀时间的延长，两种试样均在表面形成了连续的Cr_2O_3氧化层，其在高温和烟气环境下对基体起到了一定的保护作用。

4.1 无涂刷试样的腐蚀分析

对于无涂刷煤灰试样 (2#试样)，腐蚀过程为一个阶段。从动力学曲线、表面形貌以及截面形貌来看，各个时间段的腐蚀程度均比1#试样的轻。初始500 h内的腐蚀速率较快，原因是基体中Cr发生氧化，表面迅速形成Cr_2O_3氧化膜。Cr_2O_3在高温较稳定，氧化膜能保持完整，起到了保护基体的作用。随着时间的增加，高含量的Cr会使Cr_2O_3膜逐渐增厚，但厚度增加的不明显，所以腐蚀的动力学曲线也变化不大。在2000 h的时间内Cr_2O_3膜与基体结合紧密，3000 h有的地方氧化膜与基体有分离的迹象。

合成烟气中含有一定的SO_2气体，Cr的氧化膜的形成降低了基体与氧化膜间O的活性，提高了S的活度，引起S向合金内部渗透，生成相对较稳定的Cr或Nb的硫化物，产生点状硫化腐蚀层[10]。随着实验的进行，Cr_2O_3膜加厚的同时硫化现象继续发生，而且合成烟气中的SO_2扩散进入氧化膜渗透到内部，生成Cr_2O_3和CrS混合物。硫化物也将通过反应$CrS + O_2 \rightarrow Cr_2O_3 + S$生成氧化物，反应释放出的S继续向合金内部渗透，重新形成硫化物，同时S加速了内层Cr_2O_3的生长[11]。

随着氧化的进行，在基体和氧化膜之间将出现Al_2O_3的聚集。在面扫描的时候发现，基体中的Al有在Cr的氧化层后面聚集的趋势，当Al在Cr_2O_3层和基体之间形成Al_2O_3层，可以有效地阻止O和Cr的扩散，减缓氧化速度[14]。Cr的氧化膜的形成使相邻的基体中贫Cr，基体中的Ti和Al可扩散至界面处发生选择性氧化[13]。形成的少量Al_2O_3和TiO_2分布在Cr_2O_3膜的内侧。贫Cr区的Ni、Co含量相对也升高，在高温条件下Ni和Co可以穿过Cr_2O_3膜扩散到表面被氧化。

4.2 涂刷煤灰试样的腐蚀

结合试样表面的XRD、截面的SEM和EDS分析可知，涂刷煤灰试样 (1#试样) 的腐蚀产物有几种，与基体相邻的为氧化膜Cr_2O_3，最外面的腐蚀物以Fe_2O_3为主，这些产物均使试样增重。随着时间的延长，扩散至表面的Ni、Co逐渐增多并被氧化，氧化物可能与SO_3形成$NiSO_4$和$CoSO_4$，这两种硫酸盐又与合成灰中的Na_2SO_4形成低熔点共晶盐Na_2SO_4-

$NiSO_4$、Na_2SO_4-$CoSO_4$[10]，加速氧化膜破坏的同时也会使试样增重。复合硫酸盐在高温下成熔融状态沉积在试样表面，造成试样增重较多。当清洗试样时有的地方可能剥落，又造成了试样的明显减重。对于1#试样，腐蚀过程分为两个阶段。

初始腐蚀阶段，其氧化层和硫化层的形成过程与2#试样的相似。在初始的500 h内，因合金中的Cr含量高，在试样表面迅速生成一层Cr_2O_3，抑制了Ni和Co的氧化。Cr_2O_3在高温对基体有一定的保护作用。并且在形成低熔点共晶的多种硫酸盐体系中，Cr_2O_3不发生硫酸盐化，合金表面能够保持完整的氧化膜的存在。Cr_2O_3膜的形成使相邻基体中产生贫Cr现象，基体中的Ti和Al可扩散至界面处发生选择性氧化[13]。形成的少量氧化物Al_2O_3和TiO_2。由于试样表面煤灰中积盐的存在，降低了O的活度，提高了S的活度，合金内部发生内硫化，煤灰、烟气中的S向试样内部渗透生成硫化腐蚀物[11]。

加速腐蚀阶段。随着氧化的进行，氧化膜内侧基体贫Cr加剧，使得Co和Ni相对浓度大大提高并向外扩散。Co在氧化膜中的扩散速率大，向外扩散穿过Cr_2O_3氧化膜，在膜的表面区域氧化并可能与Cr_2O_3发生固相反应生成$CoCr_2O_4$尖晶石相。随后，表面的CoO逐渐增多，同时也有少量的Ni向外扩散生成NiO。CoO发生硫酸盐化形成$CoSO_4$，并和表面其它硫酸盐相互作用形成复合硫酸盐以液态共存，造成腐蚀的第二阶段，腐蚀加重。在750 ℃试验温度下，复合硫酸盐会直接溶解合金基体以及氧化层，加速过热器和再热器管的腐蚀。但从实验结果来看，合金在腐蚀1500 h并没有发生严重的热腐蚀，进一步说明Inconel 740H合金的抗腐蚀性很好。腐蚀2000 h后，氧化膜外部因Co或CoO参与反应并熔化而变得疏松，最初形成的致密氧化膜界面后退，存在的多种氧化物进一步发生固相反应生成尖晶石相$CoCr_2O_4$和$NiCr_2O_4$，成为疏松层的主要产物[14]，外部疏松层明显加厚。

5 结论

(1) 在合成烟气环境中，对于镍基高温合金Inconel 740H，无涂刷煤灰试样只有腐蚀的第一个阶段，在750 ℃发生了氧化和硫化腐蚀，表面生成了保护性的氧化膜，使合金遭受的腐蚀并不严重，同时伴有内硫化物生成。

(2) 涂刷合成煤灰的试样腐蚀有两个阶段，第1阶段与2#试样的腐蚀情况相似。进入腐蚀的第2阶段，试样表面的氧化膜被硫酸盐溶解，使合金遭受低温热腐蚀，腐蚀程度比2#试样的较重。腐蚀产物的外层为疏松的混合尖晶石化合物、内层为致密的氧化物，硫化腐蚀层伴随始终但其厚度无明显增加。

(3) Inconel 740H作为过热器管材料，比其它镍基高温合金具有更好的耐腐蚀性，只是在有硫酸盐的地方比其它部位腐蚀得较为严重些。

参考文献

[1] 周荣灿, 范长信. 超超临界火电机组材料研究及选材分析 [J]. 中国电力, 2005, 38(8): 41

[2] 王钰, 董建新, 张麦仓等. 三种700 ℃以上超超临界电站用过热器管材 [J]. 世界钢铁, 2011, (2): 26

[3] 林富生, 谢锡善, 赵双群等. 我国700 ℃超超临界锅炉过热器管用高温合金选材探讨 [J]. 动力工程学报, 2011, 31(12): 960

[4] 张红军, 周荣灿, 侯淑芳等. 先进超超临界机组用Inconel 740合金的组织稳定性研究 [J]. 中国电机工程学报, 2011, 31(8): 108

[5] 谢锡善, 赵双群, 董建新等. 超超临界电站用Inconel740镍基合金的组织稳定性及其改型研究 [J]. 动力工程学报, 2011, 31(8): 638

[6] 符锐, 林富生, 赵双群等. Inconel 740H主要强化元素对热力学平衡相析出行为的影响 [J]. 动力工程学报, 2013, 33(5): 405

[7] Zhao S Q, Xie X S, Smith G D, et al. Research and improvement on structure stability and corrosion resistance of nickel-base superalloy Inconel alloy 740 [J]. Mater. Des., 2006, 27(10): 1120

[8] Christoper J C, Paul E D, Paul D J. The microstructural evolution of Inconel Alloy 740 during solution treatment, aging, and exposure at 760 ℃ [J]. J. Mater. Eng. Perform., 2011, 20: 1078

[9] Chong Y, Liu Z D, Godfrey A, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of Inconel 740H during aging at 750 ℃ [J]. Mater. Sci. Eng., 2014, A589: 153

[10] 江涌, 赵双群, 李维银. 改进型Inconel 740镍基合金在模拟煤灰和烟气环境中的腐蚀行为 [J]. 机械工程材料, 2008, 32(12): 29

[11] 鲁金涛, 谷月峰, 杨珍. 3种700 ℃级超超临界燃煤锅炉备选高温合金煤灰腐蚀行为 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(3): 205

[12] Zao S Q, Xie X S, Gaylord D S, et al. The corrosion of Inconel alloy 740 in simulated environments for pulverized coal-fired boiler [J]. Mater. Chem. Phys., 2005, 90: 275

[13] 赵双群, 谢锡善, Gaylord D S. 新型镍基高温合金在模拟燃煤锅炉环境中的腐蚀 [J]. 金属学报, 2004, 40(6): 659

[14] 赵双群, 谢锡善, Gaylord D S. 新型Ni-Cr-Co基高温合金在模拟煤燃烧环境中的高温腐蚀 [J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(3): 340

[15] 李维银, 刘红飞, 赵双群. 新型镍基高温合金950 ℃氧化行为的研究 [J]. 材料热处理学报, 2008, 29(3): 26

